

ラボXAFSによる物質の化学状態分析

著者	篠田 弘造, 田口 武慶, 鈴木 茂
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	63
号	1/2
ページ	77-85
発行年	2008-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/40581

ラボ XAFS による物質の化学状態分析

篠田弘造*¹, 田口武慶*², 鈴木 茂*¹

Analysis of Local Structure and Chemical State by Using In-house XAFS

BY KOZO SHINODA, TAKEYOSHI TAGUCHI AND SHIGERU SUZUKI

X-ray absorption near-edge structure (XANES) is useful to analysis of the valence of selected element or the symmetry surrounding it. XAFS measurements by using in-house X-ray absorption spectrometer have high potential to apply to analyze the local structure or the electronic states of materials, it is not so popular recently with increasing the use of synchrotron facilities has become prevailing into various fields. The capacity of the in-house XAFS is shown in this paper along with some examples of experiments by a spectrometer with X-ray generator of only 3 kW.

(Received January 16, 2008)

Keywords: *In-house X-ray absorption spectrometer, XAFS, XANES, EXAFS*

1 はじめに

X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) は、いわゆる EXAFS スペクトルに対してフーリエ変換を適用した構造パラメータ定量解析手法が 1970 年代に確立して以来 [1], 多元物質中の目的元素原子周囲の局所環境構造の選択抽出可能, 長範囲規則性をもたない非晶質固体や液体へも適用可能な局所構造評価手法として広い分野で注目された。その後, 強力白色 X 線源としての放射光実験施設が共同利用に供されるに至り, かつてサイエンスにおける特殊な手法だった XAS が, 材料工学や環境科学などの分野において基本的な構造解析法のひとつと認識されるようになった。一方, 実験室規模での XAS 測定装置の開発も, 初期の段階から進められており, 現在主流の分光器機構の基本は, 1980 年代には完成している [2]。しかし, ラボ装置は放射光に比べ, 桁違いに低い X 線強度を少しでも稼ぐために, 回転対陰極型強力管球を用いるなど高価な上, 分光器の光軸調整等の操作に熟練を要するため広く一般に普及するには至らなかった。さらに, 近年の放射光源の高輝度化, 検出技術の進歩等により, 時間的・空間的分解能が飛躍的に向上し, ナノ秒オーダーでの構造変化追

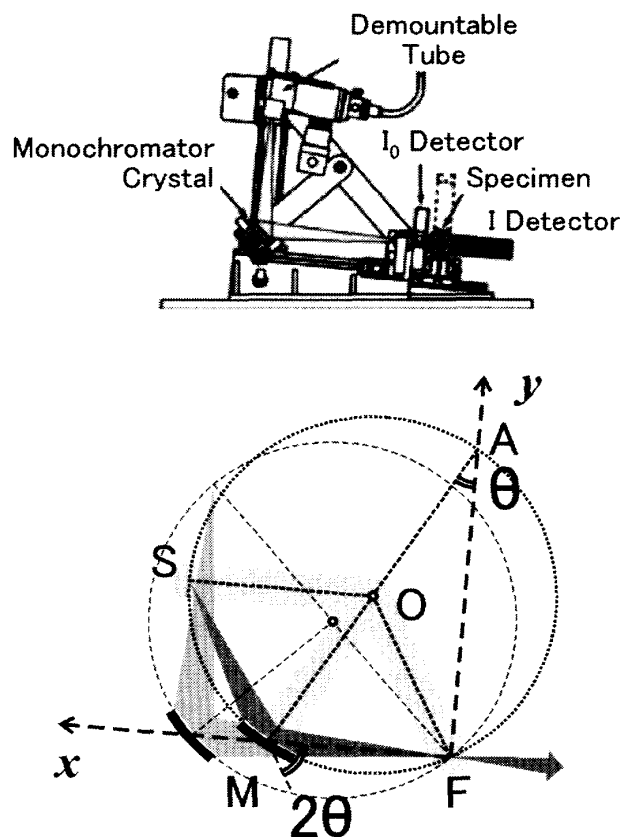


Fig.1 Schematic diagram of the In-house X-ray absorption spectrometer.

*¹ 東北大学多元物質科学研究所

*² 株式会社リガク X 線研究所

跡 [3] や、サブミクロン～ナノメートルオーダーでの位置分解構造解析 [4] などが可能となり、これまで得られなかった放射光利用 XAS ならではの新しい知見・構造情報を提供している。しかしこれは、一度本手法が一般化された流れが、逆に再び特殊化されているともいえる。5 keV 以下の低エネルギーや 25 keV 以上の高エネルギー、パーセント以下の低濃度など特殊な条件での測定でなければ、実験室系の測定装置で対応可能な場合が多い。逆に、実験室系分光器ならではの測定手法も考えられる。本稿では、いくつかの例を挙げて紹介する。

2 ラボ X 線分光器

白色 X 線源として放射光を利用した場合は、一般的な実験ステーションのビームラインでも、分光後のビームにおいて $1 \times 1\text{mm}$ のサイズで $10^9 \sim 10^{11}\text{photon/s}$ の非常に高いフラックスが得られる。これに対し、実験室規模の X 線源では、 $5 \times 10\text{mm}$ 程度のビームサイズでも強度は 3～4 桁ほど弱く、解析に堪える品質のスペクトルを測定するためには数時間から 1 日程度を要するため、積極的にラボ XAFS が利用されるケースは少ないのが現状である。しかし、実測スペクトルを歪める原因となる、分光結晶の高次反射による高エネルギー X 線の混入を、管電圧を調整することにより完全に回避できる利点がある。これは放射光利用の場合では全く不可能なことである。また、装置設計の最適化や光軸調整のコンピュータ制御インターフェイスの改善などにより、実験室系 X 線分光測定装置の使い勝手が向上している。ラボ XAFS 測定装置における分光器の例を Fig.1 に示す [5]。

ラボ XAFS 測定においては、白色 X 線源として 18kW 程度の回転対陰極型管球を用いることが多い。しかし多くの場合に対象となる元素の K, L 吸収端は 25keV より小さく、分光の際に高次光の混入を避けるために目的エネルギーの 2 倍以上の励起電圧に設定することはほとんどない。したがって、最大管電圧 40kV, 3kW 程度の固定管球でほとんどのケースに対応可能と考えられる。コンパクトな線源を使用することによって、従来の「線源固定、試料移動型」から「試料固定、線源移動型」とし、分光器全体のコンパクト化が達成された。線源の対陰極ターゲットには原子番号の大きい金属を用いるが、対象とするエネルギー領域に応じてターゲット金属からの特性線を避けながらモリブデンとタンゲステンを使い分けることにより、ラボ X 線分光器で取扱可能なエネルギー範囲をカバーすることができる。モリブデンをターゲットとして使用する際には、タンゲステン蒸着による特性線混入を避けるため、フィラメントには LaB_6 を用いる。管球は、ターゲットおよびフィラメントを交換可能なように、封入型でなく開放型としている。

線源からの X 線を可能な限り効率よく集光して強度の低さを補うため、分光結晶はヨハンソン型湾曲単結晶とし、X 線発光点 S, 分光結晶 M および分光ビームの焦点 F を同一の円（ローランド円と呼ぶ）周上に乗るように、SM および MF の長さを等しく保ちながら 2 個の直進モーターで制御し走査する。ローランド半径 R , SM および MF の長さを L , そして分光結晶の面間隔を d とすれば、分光角 2θ で Bragg 反射する X 線の波長 λ は、反射の次数を n として

$$n\lambda = 2d \sin \theta = dL/R \quad (1)$$

と表される。

試料前の透過型プロポーショナルカウンターで分光器からの単色 X 線強度がモニターされ、配置が変更可能なシンチレーションカウンターによって試料からの透過ビームあるいは蛍光 X 線を計測する。また、入射方向は水平から 5° 傾けてあり、液体試料などの蛍光収量測定に対応可能となっている。

3 XANES スペクトルによる化学状態分析

X 線吸光度スペクトルにおける、いわゆる XAFS (X-ray absorption fine structure) は、吸収端近傍領域における XANES (X-ray absorption near-edge structure) とより高エネルギー側の領域にお

ける EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) に分けられる。XANES スペクトルは、吸収原子内で入射 X 線により励起された内殻電子の、空いている軌道やバンドへの遷移を反映している。非占有外殻軌道やバンドの状態は、原子の電子状態や周囲の原子配列に敏感であり、従って XANES スペクトルから吸収原子の電子状態や周囲の局所構造を知ることができる。同様の情報を得る分析手法に X 線光電子分光 (XPS) があるが、これは高真空環境下における表面下数 nm の極表面領域層に限定される。雰囲気を選ばず非破壊で、バルク領域における特定元素原子の電子状態や局所構造に関する情報を得ることのできる XANES 領域の XAS は、極めて有用であり、近年触媒や電気化学材料、環境材料などに広く適用されている。比較的吸光度の変化が大きい XANES は、X 線強度が弱いラボ測定でも十分な品質のスペクトルを測定することが可能である。

試料中に含まれる化合物にひとつあるいは複数の候補が考えられる場合、XANES スペクトルの全体的な形状を Finger Print として扱い、同定することが可能である。目的元素の局所環境構造の異なる複数の化合物が混合している試料であっても、各構成化合物の構造が既知であり、それらの XANES スペクトルが参照データとして得られていれば、因子分析によりその混合比を求めることもできる。

Fig.2 に、価数の異なる鉄酸化物に対する FeK 吸収端 (7111 eV) での XANES スペクトルを示す。一般に複数の価数を取り得る元素においては、より高い価数を取る場合に吸収端立ち上がりのエネルギーが高エネルギー側にシフトする。この現象を利用して、価数既知の参照試料とのエネルギーシフト量の比較から対象試料内の目的元素の平均価数を評価することができる [6]。しかし、XANES スペクトルの形状は、吸収元素の価数だけでなくその周囲の原子配列や対称性の違いにより異なるので、吸収端立ち上がり位置から価数評価を実施する際には注意が必要である。Fig.2 において、 Fe_3O_4 (magnetite) は Fe(II) および Fe(III) が 1:2 の比率で含まれているが、吸収端の立ち上がり位置の相対的な位置が平均価数と一致していないように見える。これは Fe(II) および Fe(III) 酸化物の参照試料である wustite (FeO) および hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) において Fe に対する最近接酸素が八面体型 6 配位であるのに対して、逆スピネル構造を有する magnetite 内では八面体型 6 配位の Fe(II) および四面体型 4 配位と八面体型 6 配位の Fe(III) が含まれているためである。一方、主吸収端より低エネルギー側に現れる、いわゆるプレエッジピークは、1s から 3d への電気四重極遷移、ときには 4p への電気双極子遷移を反映した形状を示すため、これを用いた Fe の電子状態同定が放射光利用実験により試みられている [7]。

ラボでは比較的強度の小さいプレエッジピークを精度良く観測することは困難であるが、例えば Cr, V, Mn 等いくつかの遷移金属元素において、価数と周囲原子の配位によっては鋭く強いプレエッジピークを生ずる場合があり、比較的容易に電子状態分析を実施することが可能である [8]。Cr 酸化物においては、酸素が四面体型に 4 個配位した Cr(VI) および Cr(IV) では主吸収端低エネルギー側の価数に応じた位置にプレエッジピークを生ずるが、八面体型 6 配位の Cr(III) ではほとんど生じない。この現象を利用して、容易に対象物質中の全 Cr 量に対する Cr(VI) 存在比を評価することができる。諸条件により異なるが、ラボ XAFS データより試料全体に対して数 wt% の全 Cr 量まで、全 Cr に対して数 at% の Cr(VI) 存在比まで見積もることが可能である。

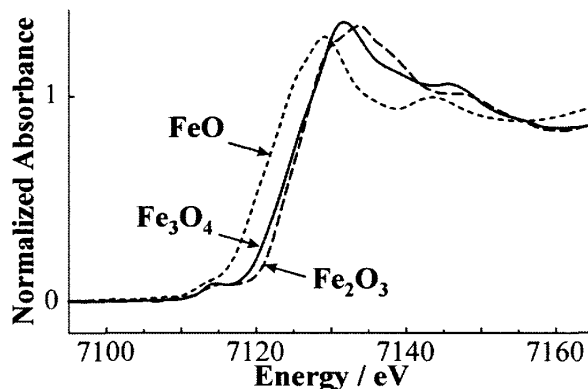


Fig.2 The XANES spectra of iron oxides with different valence of iron ion measured at Fe K absorption edge.

4 XANES スペクトルとエネルギー分解能

ラボ分光器では、目的に応じて分光結晶を選択することが比較的容易である。格子の面間隔 d 、ローランド半径 R の湾曲分光結晶を用いた場合のエネルギー E における分解能 dE は次式で表される [9]。

$$dE = \frac{E^3(2d)^2}{8RC^2} \left[(W_s + W_f)^2 + \left(\frac{h^2}{8R} \right)^2 + \left(\frac{CE^2 \ln 2}{Kd} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

ここに、 C は定数 ($12.398 \text{ keV} \cdot \text{\AA}$)、 W_s および W_f は X 線源および焦点位置の出口スリットの幅、 h はスリット高さであり、結晶の吸収係数 μ を $\mu = K/E^3$ と近似した。この式は、同一ローランド半径を有する分光器であれば、より面間隔の小さい (面指数の高い) 結晶を選択することにより高分解能が得られることを示している。Fig.3 に、 $R = 320 \text{ mm}$ 、 $W_s = W_f = 0.1 \text{ mm}$ 、 $h = 10 \text{ mm}$ の場合の、いくつかの分光結晶に対するエネルギー分解能の計算結果を示す。Si 結晶は Ge に比べて高エネルギー領域での吸収係数が小さく、X 線の染みこみ効果により反射面がローランド円周上からずれてしまうためエネルギー分解能が低下する。また、Ge 結晶では約 11 keV に特性吸収端をもつためその周辺で反射率が不連続となる。図に示す Ge(220) と Ge(440) のように、同一の Bragg 角で異なるエネルギーの X 線を反射可能な組み合わせがあり、基本反射を利用する場合には高次反射が生じないように管電圧を調整し、高次反射を利用する場合には適当なフィルターを使用したり、低次反射光より高いエネルギーに吸収端をもつ元素の化合物からの蛍光 X 線で入射ビーム強度をモニターし、試料も蛍光収量法で測定するなど、若干の工夫が必要である。高次反射を利用した蛍光収量測定については後述する。

吸収端立ち上がり付近に吸収ピークやショルダーを有する場合には、分光結晶の選択やビームスリットサイズなどの測定条件の違いによりエネルギー分解能が異なるため、見かけの吸収端位置が変わる場合があるので吸収端エネルギー位置の決定には注意が必要である。Fig.4 に銅箔の CuK 吸収端 (8980 eV) における XANES スペクトルを示す。

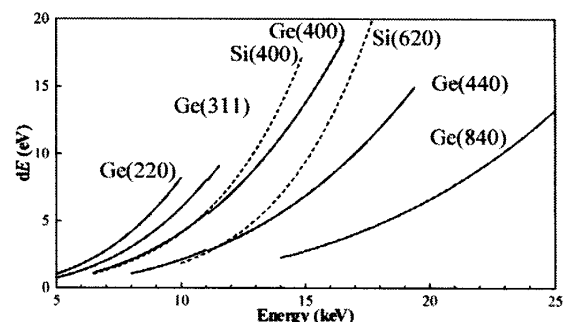


Fig.3 Energy resolution vs energy for some monochromator crystals.

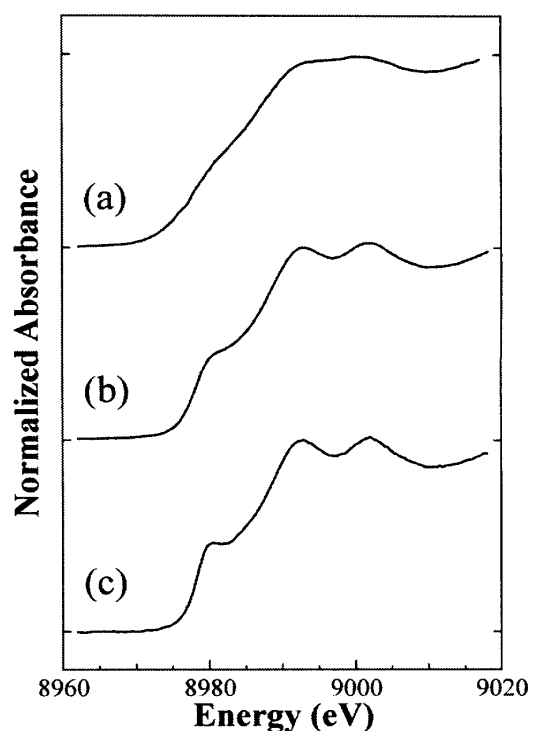


Fig.4 The XANES spectra of copper metal foil measured at Cu K absorption edge by using (a) Ge(220), (b) Si(400) and (c) Ge(440) as monochrometer.

5 蛍光収量法による XAFS スペクトル測定

X 線の特性吸収により生じた電子-正孔対は、緩和過程で蛍光 X 線を放出し、その放出量は X 線の吸収量に比例する。そのため、エネルギー走査とともに放射蛍光 X 線を検出することにより、希薄な

試料や基板上に作製した薄膜試料など、透過法で直接吸光度測定困難な場合、あるいは透過法実験に必要なペレットを作製できない微量粉末試料などに対して、間接的に吸光度測定可能となる。

試料面への X 線入射方向に対して直交方向で蛍光検出する場合を考え、入射角および出射角を考慮から外した場合その強度 I_f は次式で表される [10].

$$I_f = \frac{I_0 \varepsilon (\Omega/4\pi) \mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \{1 - \exp[-\mu_T(E) - \mu_T(E_f)]d\} \quad (3)$$

ここに、 I_0 は入射 X 線強度、 ε は蛍光量子収率、 Ω は検出器の立体角、 d は試料の厚さであり、 $\mu_A(E)$ は入射 X 線のエネルギー E に対する目的元素 A の線吸収係数、 $\mu_T(E)$ および $\mu_T(E_f)$ はそれぞれ入射 X 線および蛍光 X 線のエネルギー E および E_f に対する試料全体の線吸収係数である。実際に測定された I_0 および I_f から、

$$\mu = I_f / I_0 \quad (4)$$

を得るが、これは以下の条件により近似して扱うことが可能である。すなわち、

(a) 目的元素濃度が高く、試料が薄い場合には $d \ll 1$ として

$$\mu(E) \approx \mu_A(E) \varepsilon (\Omega/4\pi) d \quad (5)$$

とみなし、実測値 μ が目的元素の吸収係数 μ_A に比例すると近似できる。

(b) 目的元素濃度が希薄で試料が厚い場合には

$$\{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)\} d \gg 1 \quad (6)$$

とみなすことができ、このとき式 (4) は

$$\mu(E) \approx \frac{\mu_A(E) \varepsilon (\Omega/4\pi)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \quad (7)$$

となる。ここで、目的元素濃度が希薄であることから $\mu_T(E)$ を一定とみなせるため、実測値 μ が目的元素の吸収係数 μ_A に比例すると近似できる。ただし、上記の仮定条件からのずれが大きい場合には、実測スペクトルが目的元素の吸光度スペクトルに対して歪むので注意が必要である。

一例として、MnK 吸収端 (6539 eV) において MnO の蛍光収量 XAFS 測定を実施する場合を考える。実測吸収スペクトルデータを元に、Fig.5 に示すように MnO のみの場合および SiO₂ で 10 wt% となるように希釈した場合の線吸収係数を見積もった。これらの線吸収係数に従って、厚さ

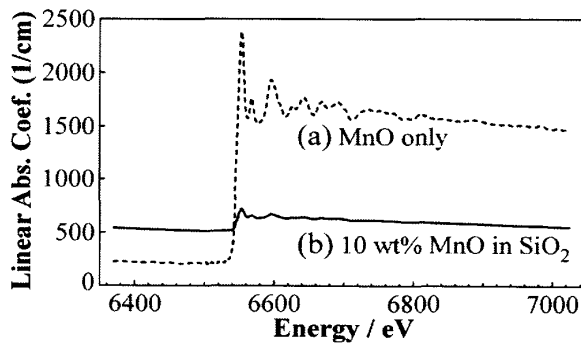


Fig.5 The linear absorption coefficient of MnO calculated using measured absorbance data.

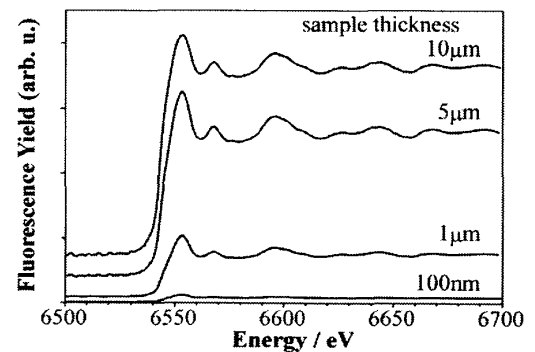


Fig.6 Simulated fluorescence yield spectra for MnO with various thickness.

の異なるいくつかの場合について式 (3) を用い、蛍光収量スペクトルを計算した。MnO のみの場合の結果を Fig.6 に示す。試料が厚くなるに従って、蛍光 X 線放射量は増加するが、スペクトルが歪んでいく様子が認められる。これを規格化して重ねて示したのが Fig.7(a) であるが、厚さが大きくなるに従って見かけ上の吸光度の変化量が小さくなり、吸収端立ち上がり位置にあるわずかなショルダーが相対的に大きくなっていることが分かる。結果的に、見かけ上吸収端位置が低エネルギー側にシフトしてしまっている。このスペクトルの歪みは、いわゆる自己吸収効果によるものであり、吸収係数とともに増大するはずの放射蛍光 X 線が、試料自身により吸収されて減少するために引き起こされる。ときには 1 eV 以下のエネルギーシフト量から価数の差異を議論する場合もある XANES スペクトルの測定には細心の注意が必要である。一方、MnO を SiO_2 で希釈した場合を考えると、Fig.5(b) のように試料全体の線吸収係数が吸収端前後のエネルギー領域全体にわたってフラットとなり、Fig.7(b) に示

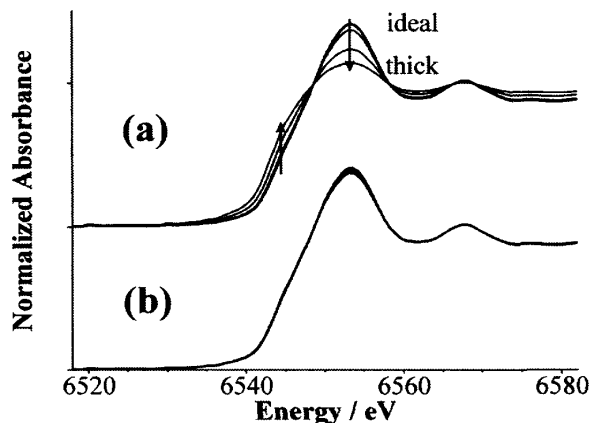


Fig.7 XANES spectra of the data showed in Fig.6 (a) and that of calculated assuming diluted by SiO_2 (b).

すように数 μm の厚さまで理想のスペクトル形状を得ることができる。粉末試料においては、このシミュレーションのように適当な希釈材を用いて理想に近い濃度や厚さに調整可能であるが、基板上に積層した薄膜試料や不均一な多相複合固体など、濃度や厚さの調整が不可能な場合には、入射角あるいは検出角を小さく取り、X 線の進入あるいは検出深さを小さくすることが有効と考えられる。ラボ分光器の場合には、入射ビームに発散があるため極めて小さな入射角が必要な場合には斜入射は適さず、広くなる照射面積をカバーできる大きな試料を用意することが困難な場合も多い。そのようなときには、試料面にほぼ垂直に X 線を入射し、試料面すれすれの低角で蛍光 X 線を検出する、斜出射蛍光収量法が効果的である [11].

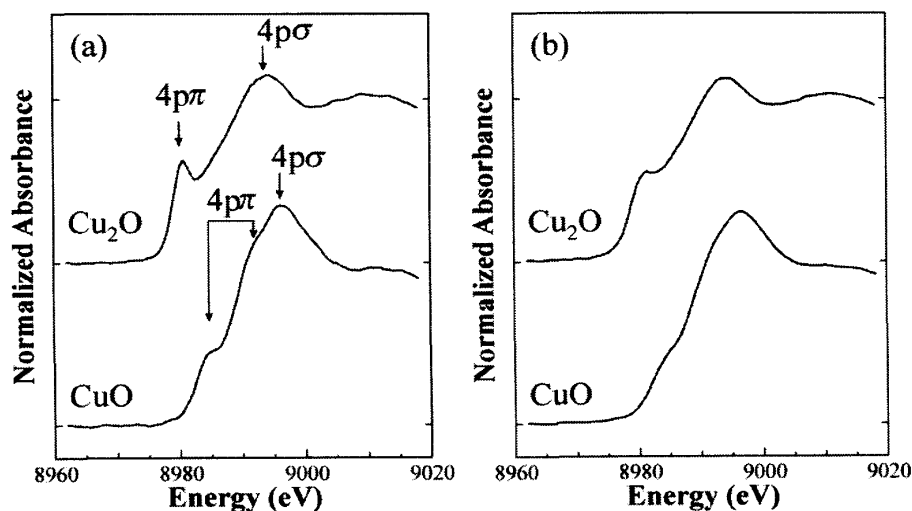


Fig.8 The XANES spectra measured at Cu K absorption edge for oxides of copper with different valence, Cu(I) (Cu_2O) and Cu(II) (CuO), measured by using (a) Ge(440) and (b) Si(400) as monochromator crystal.

蛍光収量法を用いれば、分光結晶の高次反射を利用した高エネルギー分解能 XANES 測定が比較的容易に実施可能である。Fig.8 に、価数の異なる銅酸化物の CuK 吸収端における XANES スペクトルを示す。Fig.8(a) は Ge(220) 分光結晶の二次反射 (Ge(440)) を利用した場合である。Cu の電子構造において、エネルギー準位の低い非占有軌道は Cu(I) の場合 4s, 4p であり、Cu(II) の場合にはこれらに加え 3d があるが、そのうち 1s からの双極子遷移許容なのは 4p のみである。孤立原子と異なり最近接酸素が平面 4 配位をとる CuO や直線 2 配位をとる Cu₂O では 3 種の 4p 軌道は縮退せず混成して σ および π の軌道に分裂してエネルギー準位に差を生じ、最近接配位酸素の対称性などに応じてさらに分裂することもあり、図のように複雑な微細構造が現れる。Fig.8(b) に示す通常の Si(400) 結晶利用の場合と比較すると、Cu₂O の吸収端における 4p π 遷移に帰属されるピークや、CuO のわずかな 4p π 遷移に帰属されるショルダーなどがより明確に観測されていることが確認できる。CuK 吸収端における約 9 keV のエネルギー領域では、試料への入射 X 線には Ge(220) による 5 keV 弱の基本反射が混入するが、Fig.1 の分光器において分光角 2θ が約 87° と大きく、X 線発生点から検出器までの約 1 m のパスを通過する間に空気により吸収されるために、ほとんど入射 X 線モニターで検出されず、試料で蛍光 X 線を励起することもないので、特別な対策は必要ない。

6 ラボ XAFS を利用した化学状態分析の例

【6 価クロムの非破壊定量分析】Cr(VI) 化合物は毒性を有し、環境中への溶出量に対し環境基準が設けられ規制されている。Cr 含有廃棄物の処理に際し、Cr の化学的安定性や溶出特性を適切に評価することが求められている。Cr K 吸収端の XANES では、通常最近接酸素が四面体型 4 配位の酸化物として存在する Cr(VI) に特有の鋭い吸収ピークがブレイクに現れるため [8]、これをプローブとして対象物質中の全 Cr 量に対する Cr(VI) 存在比を求めることが可能である。Fig.9 に、Cr(III) および Cr(VI) 酸化物の参照試料である Cr₂O₃ および Na₂CrO₄·4H₂O のデータとともに、Cr 含有廃棄物を想定し溶融合成した複合酸化物試料とその熱処理試料の CrK 吸収端における XANES スペクトルを示す。このデータは、分光結晶に Ge(311) を用いたラボ X 線分光器により蛍光収量法で測定した。Cr 含有量は Cr₂O₃ 換算で 5wt% である。as-prepared 試料においては、全 Cr 量の約 1/4 が Cr(VI) として存在していることが示され、酸化雰囲気である空气中で熱処理すると、1073 K では Cr(VI) 量が増加するが、1273 K では逆にわずかに減少していることが分かる。ただし、溶出試験結果 [12] から 1273 K での熱処理試料においても Cr(VI) 溶出量が 1/10 以下にまで抑制されることが明らかとなり、XANES 測定結果とあわせて考えると、高温での空气中熱処理によって固体表面領域で溶出に対

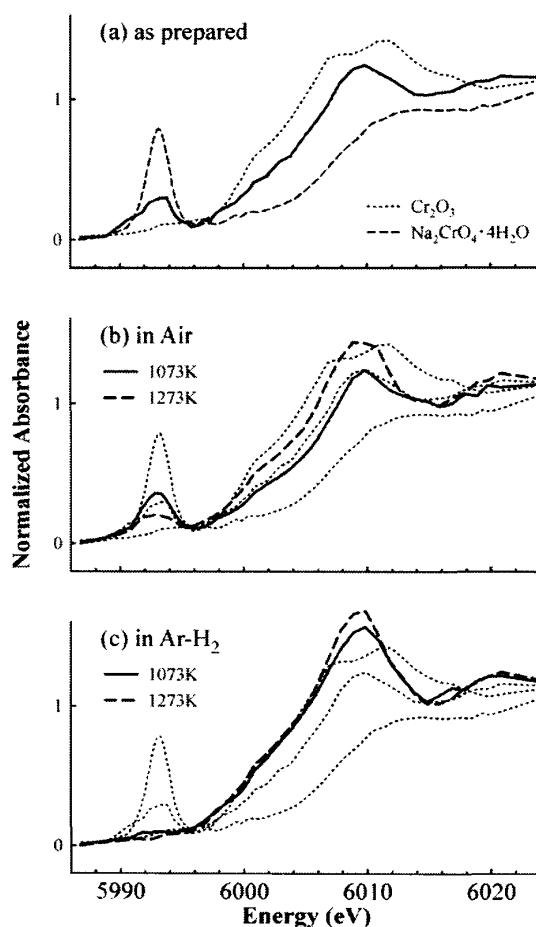


Fig.9 XANES spectra of (a) as-prepared, (b) heat treated in air and (c) in Ar-H₂ gas as reductive atmosphere measured at Cr K absorption edge along with the spectra of oxides of Cr(III) and Cr(VI).

する化学的安定性の高い化合物を形成したことが示唆される。また空气中 1073 K で十分に熱処理した後、還元雰囲気である Ar-10% H_2 混合ガス中での熱処理を実施した試料においては、処理温度が高いほど Cr は 3 価に還元され、Cr(VI) 溶出量も著しく低下した。

Fig.9 に示した各 XANES スペクトルの測定に要した時間は、規格化に必要な吸収端低エネルギー側のバックグラウンドおよび高エネルギー側の測定を含めて約 10 時間であった。廃棄物中の全 Cr 含有量分析や溶出試験と組み合わせると、ラボ XAFS による Cr(VI) 定量分析が現場で実施できれば、放射光利用施設では不可能な機動性を有する非常に強力な環境分析システムとなりうる。

【正孔ドープによる価数制御酸化物中の Mn 化学状態評価】ペロブスカイト構造を有するランタンマンガン酸化物は、3 価の La を Ca, Sr 等低価数の元素で一部置換したり、酸素過剰な組成とすることにより、3 価と 4 価の Mn 価数混合状態を得ることができ、電極触媒材料や磁気抵抗センサーなどへの応用が期待されている。Fig.10 に、固体電解質燃料電池の酸素電極材料である、La に対して 30 at% の Sr をドープした $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 酸化物試料の Mn K 吸収端における XANES スペクトルを、Mn(II), Mn(III) および Mn(IV) 酸化物の標準物質である MnO, Mn_2O_3 および MnO_2 のデータとともに示す。試料は、スピンコート法によりセラミック基板上に積層した膜厚数百 nm の薄膜である。化学量論的には Mn の平均価数は 3.3 価となるが、参照試料である酸化物との結晶構造の違いからスペクトル形状が著しく異なっており、吸収端の立ち上がり位置から Mn の価数を見積もることは困難である。一方、同じペロブスカイト構造を有する $LaMnO_3$ と比較した Fig.11 では、スペクトル形状は互いに類似しており、吸収端位置は $LaMnO_3$ のほうが高エネルギーとなっている。これは $LaMnO_3$ のほうが Mn の価数が高いことを示しており、矛盾するようにみえるが、実際は酸素過剰の $LaMnO_{3+\delta}$ 組成となっていて、

$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ よりも Mn の平均価数としては高くなっていることを示しているのである。このように吸収原子の局所環境構造が等しい物質同士であれば、相対的な価数決定に吸収端の立ち上がり位置を利用することは可能である。Fig.10 に示したような標準酸化物の MnK 吸収端位置で検量し、平均価数未知試料の評価を行った報告例は多数見受けられるが、結果の信憑性は疑わしい。等しい構造かつ別の手段で価数を決定した標準試料の吸収端位置を用いるべきである。

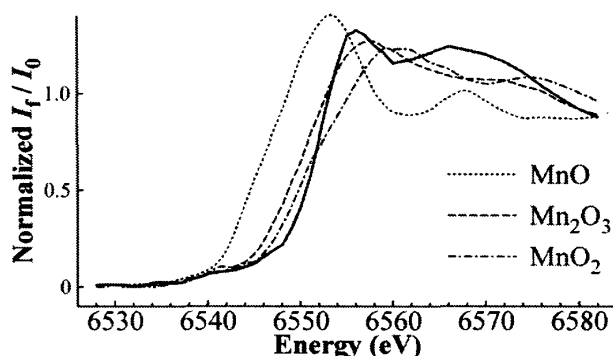


Fig.10 XANES spectra of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (solid line) measured at Mn K absorption edge along with some standard manganese oxides.

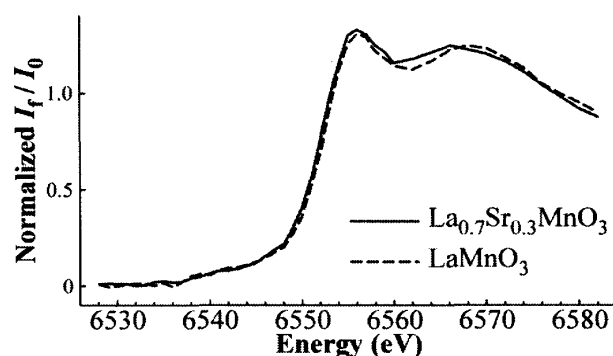


Fig.11 XANES spectra of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (solid line) and $LaMnO_3$ (broken line) measured at Mn K absorption edge.

7 おわりに

本稿では、放射光利用 XAFS 実験がとみに普及しつつある昨今において、あらためてラボ XAFS 実験の有用性を確認するとともに、XAFS 実験実施時に注意すべき点についていくつか述べた。これまで多くの研究者が抱いていると思われる「放射光実験の予備実験手段」「放射光利用測定には遠くお

よばない低品質のデータ」というイメージを見直す一助になれば幸いである。

文献

- [1] D. Sayers, F. Lytle, E. Stern: *Adv. X-ray Anal.* **13** (1970), 248.
- [2] Y. Udagawa: *Rigaku J.* **6** (1989), 20.
- [3] R. Frahm: *Nucl. Instrum. and Methods* **A270** (1988), 578. A. M. Flank, A. Fontaine, A. Jucha, M. Lemmonier, C. Williams: *J. Phys. (Paris)* **43** (1982), L315.
- [4] 早川慎二郎: *放射光* **14** (2001), 37.
- [5] T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji and K. Shinoda: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001), 363.
- [6] S. J. A. Figueroa, F. G. Requejo, E. J. Lede, L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth: *Catal. Today* **107-108** (2005), 849.; I. Arcon, B. Mirtic, A. Kodre: *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998), 222. etc.
- [7] M. Wilke, F. Farges, P.-E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin: *Am. Mineral.* **86** (2001), 714.
- [8] 山本 孝: 「X 線分析の進歩 38」 (2007), 45.
- [9] P. Georgopoulos, G. S. Knapp: *J. Appl. Cryst.* **14** (1981), 3.
- [10] J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, P. Eisenberger: *Solid State Commun.* **23** (1977), 679.
- [11] 宇田川康夫, 田路和幸, 篠田弘造: 「X 線吸収分光法 —XAFS とその応用—」 (太田俊明編), *アイピーシー* (2002), 177.
- [12] 畑田寛隆, 丸岡伸洋, 篠田弘造, 柴田浩幸, 北村信也, 鈴木茂, 早稲田嘉夫: *多元研素材研彙報* **63** (2007), 27-33.